

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-106823

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D			
C 0 1 G 1/00	Z A A S			
	29/00	Z A A		
H 0 1 B 12/04	Z A A			

H 0 1 F 5/ 08 Z A A N

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-241021

(22)出願日 平成6年(1994)10月5日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 土井 俊哉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 東山 和寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 長村 光造

京都市左京区吉田本町

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

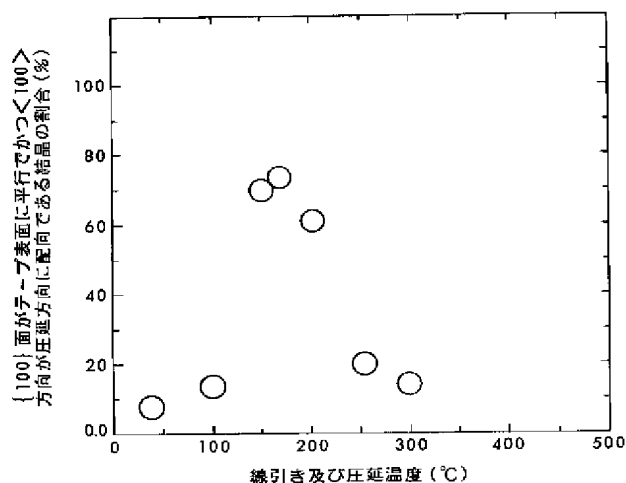
(54)【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

(57)【要約】

【構成】超電導線材を作製する途中の工程の線引き加工及び圧延加工を100℃以上200℃以下の温度で行う。この様な方法で作製した超電導線材では、超電導物質の結晶の方向が3軸とも揃っており、その結果として従来の方法に比べて非常に高いJ<sub>c</sub>を得ることができる。また、本発明の超電導線材を用いて超電導応用機器を作製することで、従来の超電導システムより性能の高い超電導応用機器を得ることができる。

【効果】より高いJ<sub>c</sub>を有する超電導線材を得ることができ、更に本発明の超電導線材を用いることによって、より発生磁場の高い超電導マグネットを作製することができる。更に、その様なマグネットを用いれば、より性能の良い超電導応用機器を作製することができる。

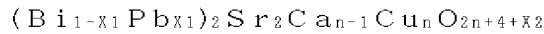
図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銀管の内部に酸化物超電導物質の粉末を充填し、それを100℃以上200℃以下の温度で、線引き、そして圧延し、更に700℃以上の温度で熱処理することを特徴とする超電導線材の作製方法。

【請求項2】銀管の内部に、加熱することによって酸化物超電導物質となる前駆体粉末を充填し、それを100℃以上200℃以下の温度で、線引き、そして圧延し、\*



ここで、 $0 \leq x_1 \leq 0.4$

$-0.5 \leq x_2 \leq 0.5$

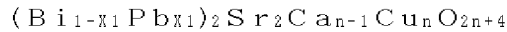
$n = 1, 2, 3$

で表される超電導線材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物系超電導物質を用いた超電導線材の構成と作製方法に関するものであり、磁場中においても高い超電導臨界電流密度Jcを流すことが可能である超電導線材に関する。 \*



ここで、 $0 \leq x_1 \leq 0.4$

$n = 1, 2, 3$

(以下、BSCCと略す)

の組成式で表される超電導物質を中心に高温超電導線材の開発が進められている。

【0004】高温超電導線材を作製する為の具体的な手法として代表的なものとしては、例えば、応用物理、第62巻、第5号、1993年、455ページに紹介されているような、銀シース法を挙げることができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は、超電導物質BSCCと複合化される銀の結晶の方向に配慮がなされておらず、その結果、超電導物質の結晶の方位が十分にそろっておらず、従って超電導臨界電流密度(Jc)が十分に高いものが得られていなかった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、BSCCと複合化される銀の結晶の方向を揃えることによって達成される。

【0007】銀の結晶の方位を揃える為には、超電導線材を作製する工程のうちの、線引きと圧延の工程を、温度を100～250℃に保った状態で行えば良い。この温度で加工した後、400℃以上の温度でアニールすることで、BSCCと複合化される銀が、いわゆる立方体集合組織を有するようになる。立方体集合組織とは、例えば、長嶋晋一編著「集合組織」丸善株式会社出版の133、185ページに記載のあるように{100}<001>方位の集合組織のことである。ただし、実際に超電導線材を作製する際には、銀管の内部に充填したBSCCの粉末が十分に接合されなければならないので、熱★50

\*更に700℃以上の温度で熱処理することを特徴とする超電導線材の作製方法。

【請求項3】請求項1または2に於いて、前記銀管の代わりに銀を50%以上含む合金の管を用いる超電導線材の作製方法。

【請求項4】請求項1、2または3において、前記酸化物超電導物質の化学組成が、

## 【化1】

…(化1)

## 10※【0002】

【従来の技術】1986年に最初の酸化物高温超電導物質が発見されて以来、数十種類以上に及ぶ酸化物超電導物質が発見されている。それらの中でも、物質の安定性が高い、合成が比較的容易、結晶の配向化(結晶を特定の向きに揃えること)が行いやすく、超電導輸送電流密度(トランスポートJc)の高い値ものを得易い等の理由から、

## 【0003】

## 【化2】

…(化2)

★処理の温度は、最低でも700℃以上、好ましくは820℃以上でなければならない。このときの最適な熱処理温度は、BSCCの組成、及び熱処理する際の雰囲気(主には酸素分圧)によって数十度の範囲で異なってくる。

【0008】立方体集合組織を有している銀は結晶の{100}面が圧延面に平行でかつ<100>方向が線材の長手方向を向いている。この様に銀の結晶集合組織を制御することによって、銀とBSCCの複合体である超電導線材の超電導臨界電流密度(Jc)を高くできる。

## 【0009】

【作用】我々は、超電導線材を作製するときには、超電導物質の結晶のa, b, c軸が全て同じ方向を向いている(3軸配向)ようにしてやった方がより高いJcを持った超電導体が見いだした。そこで超電導物質を3軸配向させて高いJcを持つ超電導線材の作製方法を考案した。

【0010】従来から行われているような、銀の管にBSCCの粉末もしくは熱処理すればBSCCとなる前駆体の粉末を充填し、それを室温で線引き、圧延し、更に熱処理するような線材作製方法では、BSCCの結晶の向きが十分に揃わず、温度4.2K、磁場20T中におけるJcも数万A/cm<sup>2</sup>程度と実用化にはもう一步の向上が望まれていた。

【0011】本発明による超電導線材の作製方法では、超電導物質の回りにある銀の組織が立方体集合組織となる。銀とBSCCが接する部分では、BSCCの結晶の向きが銀の結晶の方位に影響を受けながら成長する。従って、銀が立方体集合組織となっている場合には、BS

CCが3軸配向するようになって、その結果、本発明による超電導線材では非常に高い $J_c$ を得ることができる。

【0012】また、純銀の代わりに立方体集合組織を有する銀と金の合金、銀とパラジウムの合金、銀と銅の合金、銀のマトリックス相にMgOを分散させた分散強化型合金、銀のマトリックス相に金属間化合物を分散させた分散強化型合金を使用した場合にも、同様に高い $J_c$ が得られるものと考えられる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0014】（実施例1）まず最初に、銀管の中に充填する超電導物質を作製した。原子比でBi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 1: 2となるように、純度99%以上の $Bi_2O_3$ 、SrO、CaO、CuOの粉末を混合する。この混合粉をアルミナ製の坩堝に入れて、20%酸素80%窒素気流中で800℃で24時間焼成した。これを再び100%窒素ガスを流したグローブ中で粉砕し、この粉末を純度99.998%の銀パイプ（内径4mm、外径6mm）に充填した。これを、160℃に保った状態で、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、160℃に保ったまま、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、室温から800℃まで5時間、800℃から860℃まで2時間で昇温し、860℃で10分間保持し、870℃まで30分で昇温し、870℃で5分間保持し、800℃まで15時間で冷却し、800℃から室温までは5時間で冷却した。図1に作製した超電導線材試料の説明図を示す。図中、1はBSCCで、2は銀である。

【0015】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、約80%の結晶粒の{100}面がテープ表面に平行でかつその<100>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃っていることが確認できた。

【0016】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で500,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには300,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0017】（比較例1）実施例1で作製した超電導物質の粉末を、実施例1と同様に銀パイプに充填した。これを、室温が25℃の部屋で、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例1と同じとした。

【0018】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、約70%の結晶粒の{110}面がテープ表面に平行でかつその<112>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃っていることが確認でき

た。

【0019】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で100,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには50,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0020】（比較例2）実施例1で作製した超電導物質の粉末を、実施例1と同様に銀パイプに充填した。これを、室温が25℃の部屋で、一回の線引き毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、一回の圧延毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例1と同じとした。

【0021】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、特定の結晶面が、特定の方向を向いて揃っているようなことはなく、銀の結晶の方向はランダムであった。

【0022】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で90,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには40,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0023】（比較例3）実施例1で作製した超電導物質の粉末を、実施例1と同様に銀パイプに充填した。これを、一回の線引き毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、160℃の温度で、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、一回の圧延毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、160℃の温度で、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例1と同じとした。

【0024】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、特定の結晶面が、特定の方向を向いて揃っているようなことはなく、銀の結晶の方向はランダムであった。

【0025】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で80,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには40,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0026】以上の実施例1、比較例1、2及び3から分かるように、超電導線材を作製する途中の、線引き、圧延工程を160℃程度の温度で、途中で焼鈍を行わずに、実施することによって、高い $J_c$ が得られる事が分かる。

【0027】（実施例2）実施例1と同様に、ただし線引き、圧延を100℃、150℃、200℃、250℃、300℃で行って、試料を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0028】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べ、およそどの程度の結晶粒子の

10

20

30

40

50

{100}面がテープ表面に平行でかつその<100>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃っているかを調べた。結果を図2に示す。また、熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。結果を図3に示す。尚、図2、図3には実施例1、比較例1の結果も併せて載せている。

【0029】図2及び図3より、線引き、圧延工程を実施する温度は100℃以上250℃以下であることが好ましく、特に150℃以上200℃以下の温度範囲であることが好ましいことが分かる。

【0030】(実施例3)まず最初に、銀管の中に充填する超電導物質を作製した。原子比でBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.84:0.34:2:2.2:3となるように、純度99%以上の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$ の粉末を混合する。この混合粉をアルミナ製のつばに入れて、20%酸素80%窒素気流中で800℃で24時間焼成した。これを再び100%窒素ガスを流したグローブ中で粉碎し、この粉末を純度99.998%の銀パイプ(内径4mm、外径6mm)に充填した。これを、160℃に保った状態で、外径1.5mmまで

ドローベンチで線引きし、その後、160℃に保ったまま、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、室温から837℃まで5時間で昇温し、837℃で100時間保持し、室温まで10時間で冷却した。

【0031】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、約80%の結晶粒の{100}面がテープ表面に平行でかつその<100>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃っていることが確認できた。

【0032】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で400,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには250,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0033】(比較例4)実施例3で作製した超電導物質の粉末を、実施例3と同様に銀パイプに充填した。これを、室温が25℃の部屋で、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例3と同じとした。

【0034】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、約70%の結晶粒の{110}面がテープ表面に平行でかつその<112>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃っていることが確認できた。

【0035】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で200,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したと

きには80,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0036】(比較例5)実施例3で作製した超電導物質の粉末を、実施例3と同様に銀パイプに充填した。これを、室温が25℃の部屋で、一回の線引き毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、一回の圧延毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例3と同じとした。

【0037】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、特定の結晶面が、特定の方向を向いて揃っているようなことはなく、銀の結晶の方向はランダムであった。

【0038】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で10,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには50,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0039】(比較例6)実施例3で作製した超電導物質の粉末を、実施例3と同様に銀パイプに充填した。これを、一回の線引き毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、160℃の温度で、外径1.5mmまでドローベンチで線引きし、その後、一回の圧延毎に400℃で1時間の焼鈍を施しながら、160℃の温度で、厚さ0.07mmまで圧延した。これを3cmの長さに切断した。これを20%酸素80%窒素気流中で熱処理した。熱処理の温度条件は、実施例3と同じとした。

【0040】X線回折測定で熱処理後の試料の表面の銀の結晶の方位を調べたところ、特定の結晶面が、特定の方向を向いて揃っているようなことはなく、銀の結晶の方向はランダムであった。

【0041】熱処理後の試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ を直流四端子法で測定した。4.2Kでは、ゼロ磁場で100,000A/cm<sup>2</sup>、8Tの磁場を基板に垂直に印加したときには50,000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0042】以上の実施例3、比較例4、5及び6から分かるように、超電導線材を作製する途中の、線引き、圧延工程を160℃程度の温度で、途中で焼鈍を行わずに、実施することによって、高い $J_c$ が得られる事が分かる。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、液体ヘリウムによる冷却は勿論、液体窒素による冷却によって運転される、高い超電導臨界電流密度を有する超電導線材が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の超電導線材の構造を表す説明図。

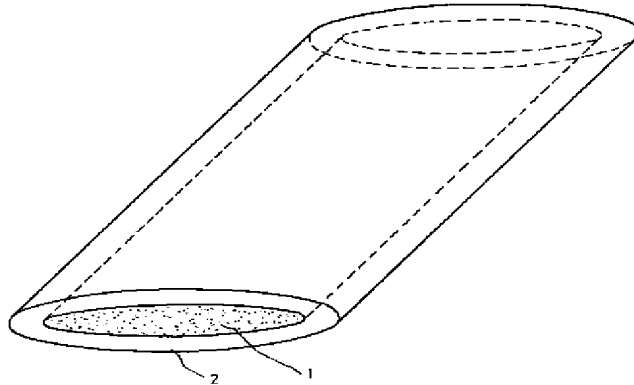
【図2】本発明の実施例2の線引き及び圧延を行った際の温度と{100}面がテープ表面に平行でかつ<100>方位が圧延を掛けた方向に平行に揃って結晶粒子の

割合を示す特性図。

【図3】本発明の実施例2の線引き及び圧延を行った際の温度と試料の超電導臨界電流密度 $J_c$ の関係を示す特

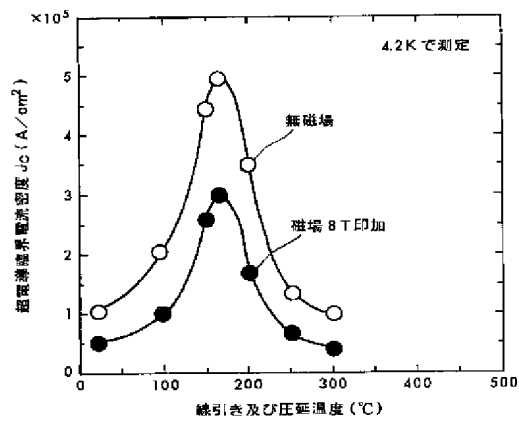
【図1】

図 1



【図3】

図 3



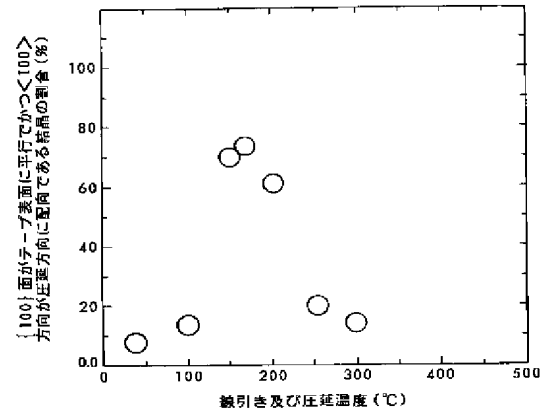
性図。

【符号の説明】

1…超電導物質、2…銀。

【図2】

図 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01F 6/06

識別記号

Z A A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PAT-NO: JP408106823A  
DOCUMENT- JP 08106823 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: MANUFACTURE OF OXIDE  
SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL  
PUBN-DATE: April 23, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DOI, TOSHIYA	
HIGASHIYAMA, KAZUHISA	
NAGAMURA, MITSUZO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP06241021  
APPL-DATE: October 5, 1994

INT-CL (IPC): H01B013/00 , C01G001/00 , C01G029/00 ,  
H01B012/04 , H01F006/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a superconductivity applied device of superior performances by having all the triaxiality of crystal orientation of a supercooductive material so as to provided with extremely high superconductive critical current density.

CONSTITUTION: Powder of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{CuO}$  of purity 99% or more are mixed so as to have an atomic rate of Bi:Sr:Cu=2:2:1:2. This mixture is put in an aluminum crucible and calcinated in an air flow of, for example, 20% of oxygen and 80% of nitrogen under  $800^\circ\text{C}$  for 24 hours. This is pulverized again in a glove in which 100% of nitrogen gas is flown and the POWDER is filled in a silver pipe of 99.99% purity. This is wire-drawn, for example, to an outer diameter of 1.5mm by a drawing bench under being kept at  $160^\circ\text{C}$ , for example, and after that, is rolled into, for example, the thickness of 0.07mm under being kept at  $160^\circ\text{C}$ . This is cut into 3cm and heat treated in an air flow of 20% of oxygen and 80% of nitrogen. The superconductive material are thus provided with all the triaxiality of crystal orientation so that extremely high superconductive critical current density can be obtained. This is set to superconductive wire material BSCC 1 and silver 2.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO